

Title	フェナンスレンキノンとアミン類との反応(第2報) : ベンジルアミンとの反応その1
Sub Title	The reaction of phenanthrenequinone with amines. part II. : the reaction of phenanthrenequinone with benzylamine. part I.
Author	多田, 敬三(Tada, Keizo) 横川, 浩子(Yokokawa, Hiroko) 島津, 和子(Shimazu, Kazuko) 田中, 紀子(Tanaka, Noriko) 秦, 万里子(Hata, Mariko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1964
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.8(1963)/9(1964) ,p.40- 44
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000008-0040

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

22 cm となるように水平に固定。緩衝液で処理後約 10 分間通電し、中央線上に検液をスポットして 1 時間泳動を密閉器中定電圧で行なつた。温度約 12°, 220 V で電流 5 mA 前後。

緩衝液 *n*-Butanol 10 ml + Pyridine 10 ml + Glacial Acetic Acid 2 ml + 28% NH₄OH + H₂O → 500 ml. 28% NH₄OH の量は次のとおり。pH 6…1.0 ml, pH 7…2.2 ml, pH 8…2.5 ml, pH 9…3.2 ml, pH 10…11 ml.

Summary

Paper electrophoresis of several hypnotics and sedatives was studied by the use of buffer solutions consisting of *n*-butanol, pyridine, acetic acid and aqueous solution of NH₄OH. In this experiment, it was found that a appropriate condition for isolation of barbiturates is pH 10 and 15 v/cm. For sedatives, it is pH 8 and 15 v/cm. Optimal conditions for isolation of non-barbiturates were not determinable in this manner. Barbiturates were identified by ultraviolet radiation after spraying with NaOH and sedatives by spraying with Ehrlich reagent.

フェナンスレンキノンとアミン類との反応

(第2報) ベンジルアミンとの反応 その1

多田敬三, 横川浩子, 島津和子,
田中紀子, 秦万里子

The Reaction of Phenanthrenequinone with Amins. Part II.

The Reaction of Phenanthrenequinone with Benzylamine. Part I.

Keizo TADA, Hiroko YOKOKAWA, Kazuko SHIMAZU,
Noriko TANAKA, Mariko HATA.

われわれは先にフェナンスレキノン (以下キノンと称す) の酸化生成物であるジフェン酸とベンジルアミン (以下アミンと称す) との反応を行なつたが¹⁾, 今回はキノン自体との反応を行なつた。G. H. Joffe 等は²⁾, キノンとアミン (1:2 モル) を加圧下ベンゼン溶媒中 100°C 6 時間加熱して 2-phenylphenanthroxazole [I], C₂₈H₁₇NO (高融点有機溶媒難溶物質, phenanthroxazine [II] と推定, ただし元素分析 N のみ), キンヒドロ型化合物 (C₂₈H₁₉NO₃, III), およびベンツアルデヒドを得ている。

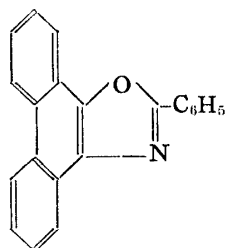
われわれは, キノンに対して大過剰のアミン (1:10 モル比) を, 常圧, 無溶媒で 1) 煮沸 5 時間と 2) 常温 48 時間と二つの場合について反応させたところ A~D の 4 種の物質を得た。そのうちの A 物質は融点, 元素分析値より [I] に一致することがわかつた。また B 物質は [II] の性状に類似するが, 微量のため精製が不完全で元素分析に到らず, 従つて II であると同定できていない。他の 2 物質 C, D は精製可能で Joffe の得た何れのものとも異なり, それらの構造については討論の部にゆずる。なお III およびベンツアルデヒドは得られなかつた。

1) 本誌: No. 6~7, 73 (1961~2).

2) G. M. Joffe, A. R. Day.: J. Org. Chem., 8, 43(1943).

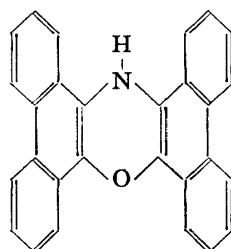
I 2-Phenylphenanthroazole

mp 206.5~207°C



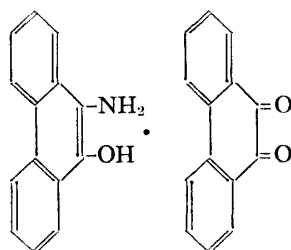
II Phenanthrozazine

mp 360°C 以上



III キンヒドロロン型化合物

mp 150~193°C (decompose)



またキノン自体光に敏感であるので遮光容器を用いたが、遮光容器を用いない場合と生成物に大差が無く、ただD物質が得られなかつた点が異なつている。次に各条件下の生成物の量的関係を第一表に示す

Table I.

条 件	反 応 物		生 成 物				
	キノン	アミン	A (Iに一致)	B (II?)	C	D	
5 時間煮沸 遮 光	2.0 g	10.28 g (1:10)	mp 性状 量	204~207°C ピンク色針状 50 mg	300°C 以上 れんが色粉末 10 mg	242~243°C 白色針状 180 mg	188~189°C 淡黄色針状 200 mg
同 上 非遮光	2.0 g	10.28 g (1:10)	mp 性状 量	203~208°C 同 上 290 mg	300°C 以上 白 + 橙 20 mg C + B	242.5~243.5°C 同 上 300 mg	
常温48時間 遮 光	3.0 g	15.42 g (1:10)	mp 性状 量	205~207°C 同 上 10 mg	300°C 以上 コゲ茶粉末 80 mg	242~244°C 同 上 50 mg	186~189°C 同 上 235 mg

第一表でわかるように常温放置の場合は反応の進行が遅いためか収量が悪いばかりでなく量的割合が異なつている。すなわちIの量が微量でありまたC物質が少ない。またキノンは上記の何れの場合も回収されなかつた。

実験の部

試薬

フェナンスレンキノロン

常法によりフェナンスレンをクロム酸々化，亜硫酸水素ナトリウム飽和溶液を用いて抽出，塩酸で分解後95% エタノールで再結晶。

mp 208°C を用いる。

ベンジルアミン

試薬特級をそのまま用いた。

操作，分離，精製

キノロン，アミンの1:10 モルを褐色フラスコに入れ，褐色空気冷却管と塩化カルシウム管をつけ，浴温200°C で煮沸（常温の場合は共栓つき褐色三角フラスコに入れ密栓，密封して室温放置）一夜放置後，アミンを水流減圧下になるべく低温で留去，残渣をエーテル抽出によりエーテル可溶部と不溶部に分つ。エーテル可溶部はエーテルを留去，残渣を95% エタノールと加熱，易溶部と難溶部に分け前者はエタノールで，後者はアセトンでそれぞれ3回再結晶を行ない，前者からD物質，後からA物質（すなわちI）を得た。またエーテル不溶部を熱ベンゼンで浸出，ベンゼン液にリグロインを加えて沈殿（白色）させその沈殿をベンゼン・リグロイン（1:1）で3回再結晶を行ない，C物質を得。一方熱ベンゼン難不溶物はB物質で適当な再結晶溶媒が今のところ見付かつていない。

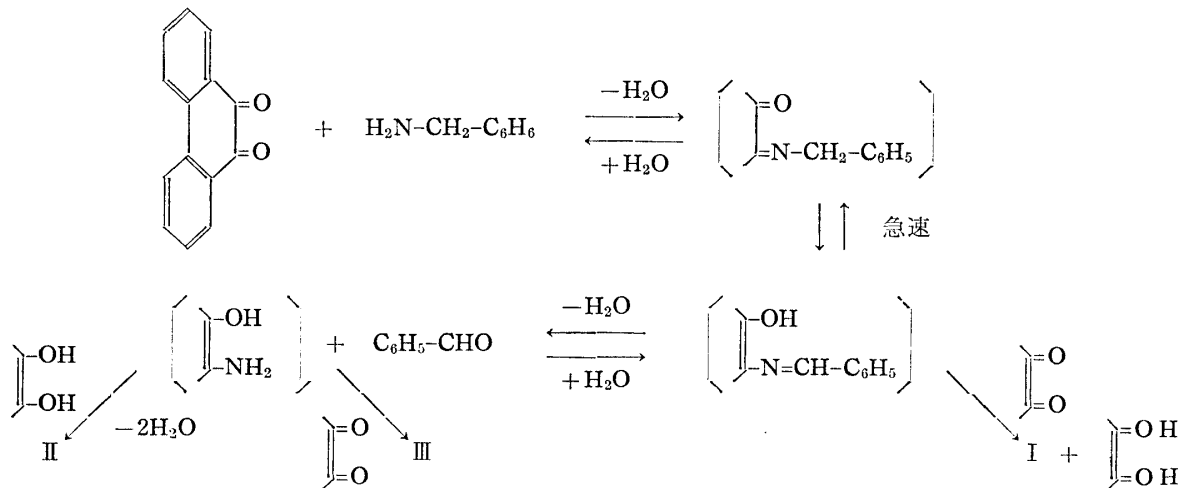
元素分析値

	Gef.				Theor		
	C	H	N		C	H	N
A	85.05	4.45	4.81	I	85.42	4.41	4.74
C	87.09	5.27	6.98				
D	86.11	4.91	5.57				
			3.92*	II	87.70	4.44	3.94
			3.11*	III	80.60	4.56	3.36

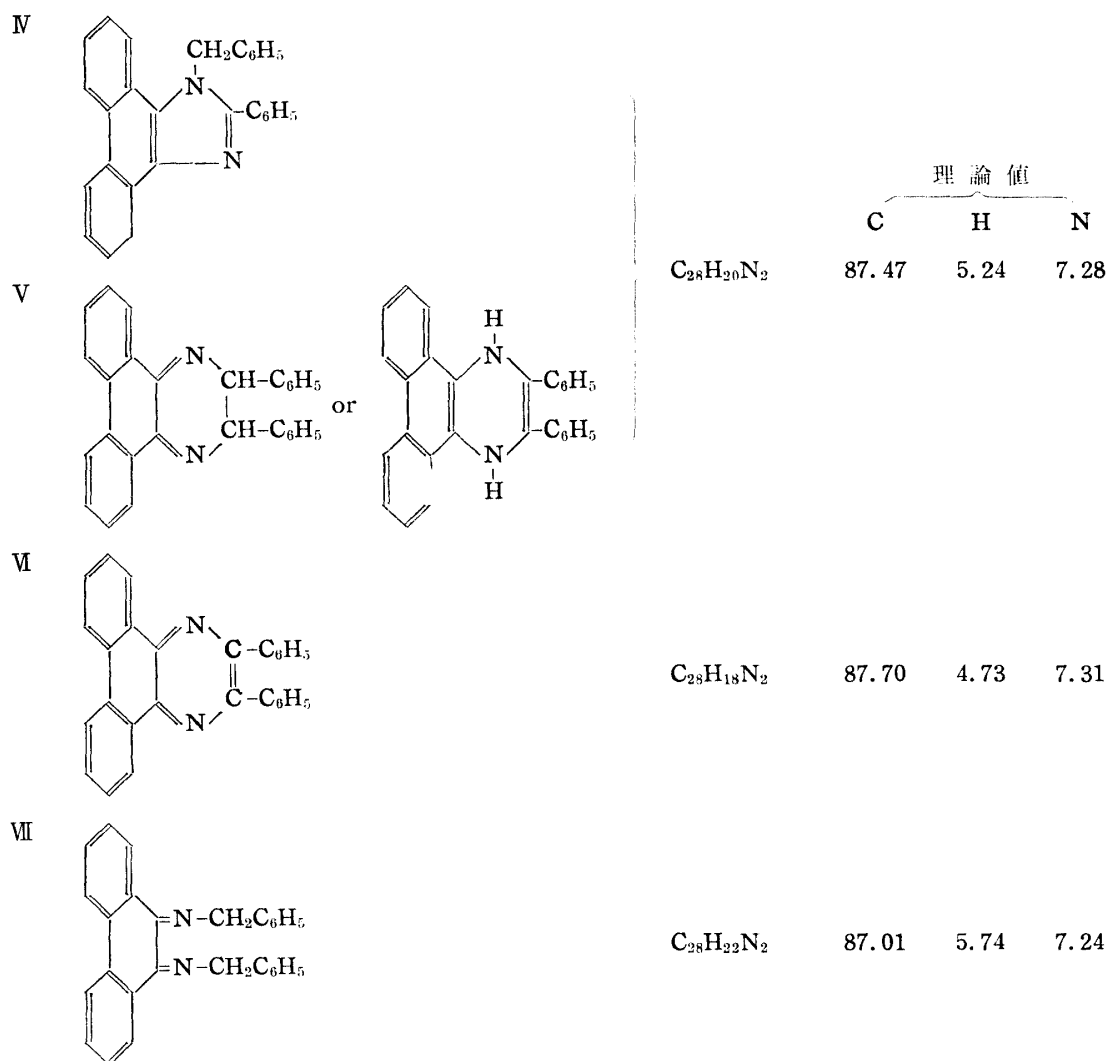
* は Joffe 等によるデータ

討論の部

Joffe 等の場合は，次の反応機構を考えている。



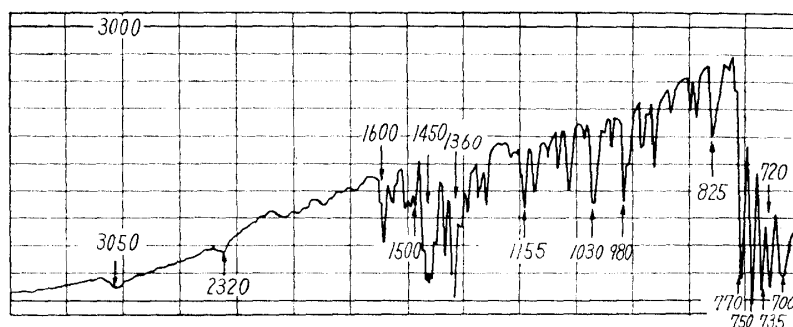
われわれの場合には I が得られているが、 ϕ -CHO や III が得られていない。反応条件は常圧ではあるが緩和であるとはいえない。(無溶媒, 液温 170°C 近辺) しかも常温で行なつても生成物の量的変化はあるが種類に差がない。しかし Joffe 等とはアミンが大過剰であるという点が非常に異なつていると考えられよう。反応機構はいまだはつきり提出する段階ではないが現在のところ C 物質に該当するものとして一応次の IV~VII までの化合物が考えられる。



C, H, N の元素分析値は互に近似しており, かつ文献未知物質であるため性状は不明である。C 物質の元素分析値 (C. 87.09 H. 5.27 N. 6.98) にもつとも近いものは IV か V で, VII は H が, VI は H, N がやや遠い。しかし完全には捨てられない。そこで C を希塩酸で煮沸したところ全然変化が見られずまた溶解もしなかつた。したがつて Schiff base 型の VII である可能性はまずないと考える。結局 IV, V, VI の何れかで, C の IR は次に示すとおりである。

C 物質の IR スペクトル (Kbr Tab) 700~900 cm^{-1} 領域は, $-C_6H_5$ の 5 H 面外, フェナンスレン環の 4 H 面外, 複素環の骨格振動などがまざりあつて複雑を極めていいる他に 3,000~2,800 cm^{-1} 内に $\nu-CH_2-$ の吸収が見られない点より (1,450 cm^{-1} に $\delta-CH_2-$ か? とと思われる吸収があるが) 現在のところ, V または VI と考えておる。これの決定には他の方法で IV~VI の何れか

IR Spectrum of Substance C.



を合成して同定する他はなく目下研究中である。またDは遮光した場合のみにかなり多く生ずる物質で IR をとつて見たが今の所一寸見当がついていない。

終わりに IR をとつて下さった本学助手浅川学上、また元素分析を御助力賜った東大薬学部、木村、野沢両氏に深謝します。

Summary

Phenanthrenequinone was reacted with a large excess of benzylamine without solvents under refluxing or allowing to stand at a room temperature. As the consequence, it gave 2-phenyl-phenanthroxazole and the other three substances. The latter three substances were pale yellow crystals with a melting point of 188~189°C, white crystals with a melting point of 142.5~143.5°C and dark brown powder which was not melted even above 300°C. In these experiments, the quinone was not recovered at all. Neither quinhydrone-type compound nor benzylaldehyde was isolated, though, G. M. Joffe reported that the two compounds were obtained together with 2-phenylphenanthroxazole and phenanthroxazine by the reaction of phenanthrenequinone with a small excess of benzylamine in benzene under pressure.

Thiazole 誘導体の研究 (II)

2-Phenylthioureido-4-methylthiazole の無水酢酸に

よる分解反応等について

中村春美, 与田玲子, 磯野真知子, 山本有一

Studies on Thiazole Derivatives: (Part II)

Decomposition of 2-Phenylthioureido-4-methyl-thiazole with Glacial acetic acid and Others.

Harumi NAKAMURA, Reiko YODA, Machiko ISONO, Yuichi YAMAMOTO

2-isothiocyano-4-methylthiazole [I] の合成法については Chart I に示す (a)~(f) 等の経路が考えられる。著者等は, thioureido 誘導体の分解反応 (a) (b) (c) のうち, 本報において, (a) および (b) 経路の反応の結果の一部を報告する。